

## ⑫ 公開特許公報(A)

平2-283659

⑮ Int. Cl.<sup>9</sup>  
C 04 B 35/00識別記号  
1 0 8庁内整理番号  
8924-4G

⑬ 公開 平成2年(1990)11月21日

審査請求 未請求 請求項の数 3 (全7頁)

⑭ 発明の名称 セラミックスの成形方法

⑰ 特 願 平1-101752

⑱ 出 願 平1(1989)4月24日

⑲ 発 明 者 中 谷 雅 彦 神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地 株式会社日発グループ中央研究所内  
 ⑲ 発 明 者 佐 藤 繁 美 神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地 株式会社日発グループ中央研究所内  
 ⑲ 発 明 者 東 野 豊 之 神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地 株式会社日発グループ中央研究所内  
 ⑲ 発 明 者 埜 村 秀 長野県駒ヶ根市赤穂1170番地の3 株式会社日発グループ中央研究所内  
 ⑲ 出 願 人 日本発条株式会社 神奈川県横浜市磯子区新磯子町1番地  
 ⑲ 代 理 人 弁理士 鈴江 武彦 外3名

## 明 細 書

## 1. 発明の名称

セラミックスの成形方法

## 2. 特許請求の範囲

(1) セラミックス粉体に成形性を付与する有機材料及び該有機材料の硬化剤を加え混合して成形する工程と、該成形体を加熱硬化させる工程とを具備したことを特徴とするセラミックスの成形方法。

(2) セラミックス粉体に成形性を付与する有機材料及び該有機材料の硬化剤を加え混合して成形した後、乾燥する工程と、該成形体を溶媒に浸漬して可塑性を付与して再成形する工程と、該成形体を加熱硬化させる工程とを具備したことを特徴とするセラミックスの成形方法。

(3) 硬化剤が、イソシアナート基をマスク剤でマスクしたブロックイソシアナートであることを特徴とする請求項(1)又は(2)記載のセラミックスの成形方法。

## 3. 発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明はセラミックスの成形方法に関する。

(従来の技術)

従来、セラミックスの成形は、製品形状、要求される機械的特性、物理的特性、コストなどを考慮して、泥漿鋳込成形、金型プレス成形、静水圧成形、射出成形、押出成形、ドクターブレード成形などが採用されていた。これらの成形方法ではほとんどの場合、結合剤、可塑剤、分散剤など成形性を付与する有機材料として熱可塑性樹脂や低分子の有機化合物が使用されている。

しかし、熱可塑性樹脂や低分子の有機化合物を用いた場合、特にこれらを多量に添加した場合には、脱バインダー時の昇温に伴い、これらの有機材料が軟化することによって、成形体の形状が変化する問題になっていた。

(発明が解決しようとする課題)

本発明は前記問題点を解決するためになされたものであり、脱バインダー時の昇温に伴う有機材

料の軟化を抑制して、成形体の形状の変化を小さくし、寸法精度の高い製品を得ることができるセラミックスの成形方法を提供することを目的とする。

〔課題を解決するための手段と作用〕

本発明のセラミックスの成形方法は、セラミックス粉体に成形性を付与する有機材料及び該有機材料の硬化剤を加え混合して成形する工程と、該成形体を加熱硬化させる工程とを具備したことを特徴とするものである。

本発明においては、セラミックス粉体に成形性を付与する有機材料及び該有機材料の硬化剤を加え混合した後、一段の成形工程で線材、板材、パイプ材などの単純な形状の成形体や、より複雑な形状の成形体を成形することができる。また、セラミックス粉体に成形性を付与する有機材料及び該有機材料の硬化剤を加え混合した後、最初の成形（一次成形）工程で線材、板材、パイプ材などの単純な形状の成形体を成形し、連続的に再成形（二次成形）を行って複雑な形状の成形体を成形

してもよい。

本発明においては、セラミックス粉体に成形性を付与する有機材料及び該有機材料の硬化剤を加え混合した後、最初の成形（一次成形）工程で線材、板材、パイプ材などの単純な形状の成形体を成形し、これを一旦乾燥し、更に一次成形体を適当な溶媒に浸漬して可塑性を付与し、再成形（二次成形）を行って複雑な形状の製品を成形してもよい。

本発明において、セラミックス粉体は、酸化物系セラミックスでもよいし、非酸化物系セラミックスでもよい。

本発明において、添加される有機材料は、非可塑性原料であるセラミックス粉体に可塑性、保形性を付与し、しかも焼結により分解し、飛散して焼結体中に残渣として残らないものであることが必要である。使用される有機材料には結合剤、可塑性剤、分散剤などがある。なお、本発明においては、これらの有機材料の全てを含んで広義に成形バインダーと呼ぶ場合がある。これらは一般的に

以下の機能を持つことが知られている。結合剤はグリーン成形体の強度を保持する機能、可塑性剤は可塑性、柔軟性を付与する機能、分散剤はセラミックス粉体と有機材料とを混合したときの均一分散及び有機材料の溶剤の添加量を低減させる機能を持つ。これらの有機材料としては、混合の際に用いられる溶媒に溶解するものが用いられる。

結合剤としては、水溶性のものとして、例えばメチルセルロース、ポリビニルアルコール、水溶性ウレタン、メタクリル酸又はアクリル酸-メタクリル酸エステル共重合体などが挙げられる。また、有機溶媒に溶解するものとして、例えばポリビニルブチラール、ポリアクリル酸エステル、ポリメタクリル酸エステルなどが挙げられる。これらは硬化剤との反応が可能な官能基、例えば水酸基、アミノ基などを有することが望ましい。可塑性剤としては、例えばエチレングリコール、プロピレングリコール、グリセリン、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコールなどの多価アルコールが挙げられる。このような可塑性剤のうち

でも特に分子構造として $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ （ただし、 $n$ は1以上、より好ましくは4以上）を有する両親媒性のもの、例えばポリエチレングリコールが望ましい。また、ポリエチレングリコールの一端又は両端を $\text{-OCH}_3$ 、 $\text{-COOCH}_3$ 、 $\text{-COOH}$ 、 $\text{-NH}_2$ 、 $\text{-CN}$ 、 $\text{-NHCONH}_2$ などの親水基で置換したものでもよい。分散剤としては、例えばポリカルボン酸アンモニウム塩などのポリカルボン酸塩、ステアリン酸エマルジョンなどを挙げることができる。

本発明において、硬化剤としては、例えばイソシアナート基をマスク剤でマスクしたブロックイソシアナートが用いられる。ブロックイソシアナートのうちでも水溶性のもの、例えば分子構造として $\text{-(CH}_2\text{CH}_2\text{O)}_n$ （ただし、 $n$ は1以上、より好ましくは4以上）を有するウレタンプレポリマーが望ましい。イソシアナート基をマスクするマスク剤としては、メチルエチルケトオキシム（MEKオキシム）、フェノール、マロン酸ジエチルエステル、アセト酢酸エステル、アセチルアセトン、カプロラクタム、苛酸などが挙げられる。

ブロックイソシアナートの具体例を、第1表に  
プレポリマー (I) ~ (V) として示す。

プレポリマー (I) は、ポリエチレングリコール  
(数平均分子量400)に対してT-80 (2,4-トリ  
レンジイソシアナート (TDI) : 2,6-トリレン  
ジイソシアナート (TDI) = 80 : 20 (モル比))  
を反応させ、残存する末端のイソシアナート基を  
MEKオキシムでマスクしたものである。

プレポリマー (II) は、ポリエチレングリコール  
(数平均分子量400)に対して4,4'-ジフェニル  
メタンジイソシアナート (MDI) を反応させ、  
残存する末端のイソシアナート基をMEKオキシ  
ムでマスクしたものである。

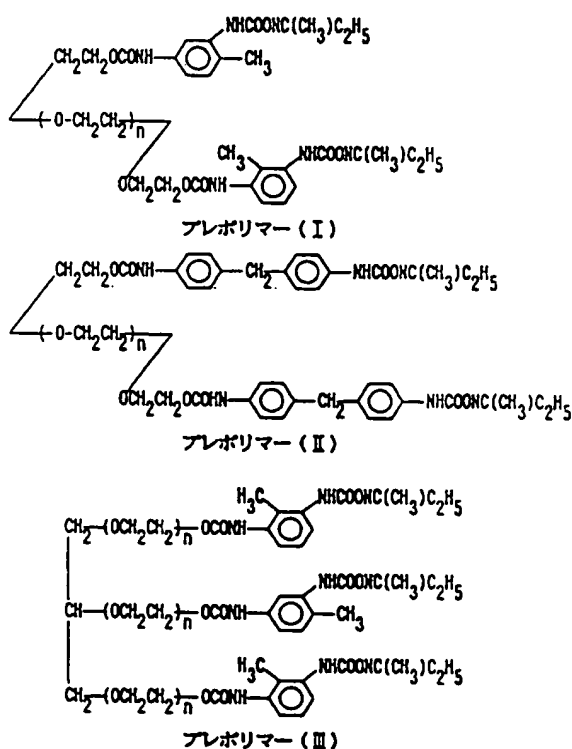
プレポリマー (III) は、グリセリンにポリエチ  
レングリコールを付加させたポリオール (数平均  
分子量600)に対してT-80を反応させ、残存する  
末端のイソシアナート基をMEKオキシムでマス  
クしたものである。

プレポリマー (IV) は、ポリプロピレングリコ  
ール (数平均分子量400)に対してT-85 (2,4-

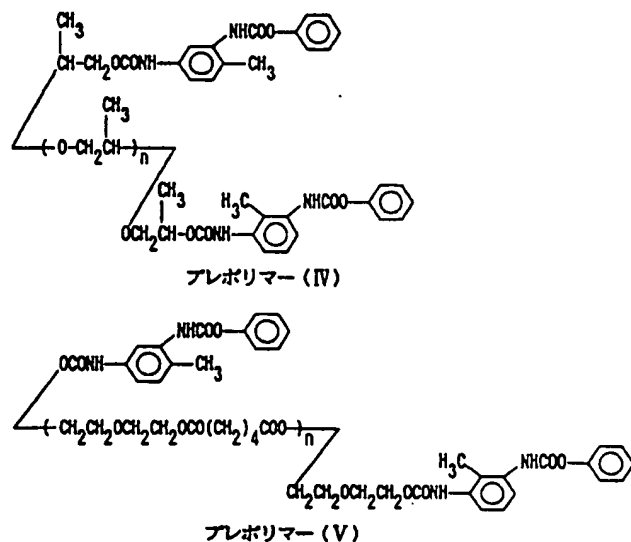
TDI : 2,6-TDI = 65 : 35 (モル比)) を反応  
させ、残存する末端のイソシアナート基をフェノ  
ールでマスクしたものである。

プレポリマー (V) は、ジエチレングリコール  
とアジピン酸とを縮合させたポリエステルポリオ  
ールに対してT-65を反応させ、残存する末端の  
イソシアナート基をフェノールでマスクしたもの  
である。

第 1 表



第 1 表 (つづき)



以上の各原料は適当な配合比で配合されて混合される。各原料は、セラミックス粉体100重量部に対して、結合剤1～20重量部（好ましくは3～10重量部）、可塑剤1～25重量部（好ましくは5～20重量部）、分散剤0～10重量部（好ましくは0.01～3重量部）、硬化剤0.1～25重量部（好ましくは0.1～20重量部）、適量の溶媒という配合比で配合される。

この原料混合物は、ドクターブレード法、押出成形法などにより所望形状の成形体に成形される。そして、この成形体を加熱することにより、硬化剤からマスク剤が解離して再生したイソシアナート基が、結合剤、可塑剤などの有機材料の官能基と反応し、例えばウレタン結合を形成し、更にアロファネート結合やビュレット結合を形成して三次元的な架橋を生じて硬化する。

本発明において、一次成形体を一旦乾燥し乾燥収縮させた後、溶媒に浸漬して可塑性を付与して再成形する場合、この溶媒としては結合剤は軟化させるが溶解しにくく（結合剤に対する貧溶媒）、

ンダーが軟化することがなく、成形体は良好な保形性を持つ。したがって、焼結体の寸法精度が向上し、セラミック製品の歩留りも向上する。また、例えば成形バインダーを多添加して良好な成形性を付与しても、寸法精度の高い焼結体を得ることができる。これに対して、従来は成形バインダーを多添加した場合には、良好な成形性を付与することができるものの、成形体の保形性は著しく悪かった。

また、一次成形で単純形状の成形体を成形し、これを一旦乾燥した後、一次成形体を適当な溶媒に浸漬して可塑性を付与し、二次成形を行って複雑な形状の製品を成形する方法では、単純形状の成形体を在庫として持ち、必要に応じて溶媒に浸漬して可塑性を付与して二次成形することができるので、多品種少量の製品を製造するのに通している。

#### 〔実施例〕

以下、本発明の実施例を説明する。

可塑成分を溶解させる作用を有するものが用いられる。この溶媒としては、表面張力が小さく成形体に対するぬれ性が良好で、かつ成形体表面からの蒸発速度を任意に調整することができ、有機材料の軟化度を調整できる有機系の混合溶媒が望ましい。成形体は乾燥した状態では塑性加工が困難であるが、これを溶媒に浸漬すれば、成形体表面の空孔などからセラミックス粉体粒子間に表面張力の小さい溶媒が入り込み、可塑化効果及び有機材料の軟化により成形体に可塑性を付与することができる。このように溶媒に浸漬した後の成形体は充分な可塑性を有するので、肉薄のシートや線径の小さい線材でも、良好な寸法精度で再成形することができる。また、再成形後に溶媒を蒸発させても、乾燥収縮は非常に小さく、可塑成分の一部が溶出するので成形体の保形性が向上する。この場合も、再成形された成形体を加熱することにより、硬化剤と有機材料とが反応して硬化する。

本発明では、成形バインダーを硬化させるので、脱バインダー時の昇温過程で成形体中の成形バイ

#### 実施例1（P S Z コイルばねの製造）

部分安定化ジルコニア（P S Z）粉体100重量部、メチルセルロース（結合剤）4重量部、グリセリン（可塑剤）2重量部、プロピレングリコール（可塑剤）0.5重量部、プレポリマー（I）（硬化剤）6重量部、ポリカルボン酸アンモニウム塩（分散剤）0.5重量部、水16重量部を混合・混練した後、押出成形機により線径2.0 mmの線材を成形した。なお、硬化剤として含有されているプレポリマー（I）は、可塑剤としても作用する。この線材を乾燥して充分に乾燥収縮させた。この線材をトリクロルエチレン50重量%＋エチルアルコール50重量%からなる混合溶媒に浸漬して可塑性を付与した。この線材を3.0 mm径の芯棒にコイルングし、前記混合溶媒を揮発させた後、120℃で60分間加熱した。この加熱により、プレポリマー（I）のマスク剤であるMEKオキシムが解離して再生したイソシアナート基と、メチルセルロース、グリセリン、プロピレングリコールの末端水酸基とが反応してこれらが硬化する。この成形体

を脱バインダーした後、1450℃で焼結して、第1図に示すようなP S Zコイルばねを製造した。

前記加熱硬化後の成形体は成形バインダーが硬化しており、脱バインダー時に昇温しても成形バインダーが軟化することはないので、成形体の成形性が著しく向上する。この結果、硬化剤を用いない場合と比較して、焼結体の寸法精度が向上した。

#### 実施例2 (S I, N, コイルばねの製造)

S I, N, 粉体(焼結助剤含有)100重量部、メチルセルロース(結合剤)7.5重量部、グリセリン(可塑剤)4重量部、ジエチレングリコール(可塑剤)0.5重量部、プロピレングリコール(可塑剤)0.5重量部、プレポリマー(Ⅱ)(硬化剤)12重量部、ポリカルボン酸アンモニウム塩(分散剤)0.5重量部、水27重量部を混合・混練した後、押出成形機により線径3.2mmの線材を成形した。なお、硬化剤として含有されているプレポリマー(Ⅰ)は、可塑剤としても作用する。この線材を乾燥して十分に乾燥収縮させた。この線

材を成形した。なお、硬化剤として含有されているプレポリマー(Ⅰ)及びプレポリマー(Ⅲ)は、可塑剤としても作用する。この線材を乾燥して十分に乾燥収縮させた。この線材は、可塑成分を多量に含有しているため、乾燥状態でもコイルングできる程度に十分な可塑性があった。この線材を45mm径の芯棒にコイルングし、130℃で60分間加熱した。この加熱により、プレポリマー(Ⅰ)及びプレポリマー(Ⅲ)のマスク剤であるMEKオキシムが解離して再生したイソシアナート基と、メチルセルロースの末端水酸基とが反応してこれらが硬化する。この成形体を脱バインダーした後、窒素雰囲気下、1750℃で焼結してS I, N, コイルばねを製造した。

#### 実施例4 (A J, O, 波板の製造)

A J, O, 粉体100重量部、ポリビニルアルコール(結合剤)4重量部、プレポリマー(Ⅰ)(硬化剤)6重量部、プレポリマー(Ⅲ)(硬化剤)5重量部、ステアリン酸エマルジョン(分散剤)1重量部、水28重量部を混合・混練した後、

材をトリクロロエチレン60重量%+エチルアルコール35重量%+イソプロピルアルコール5重量%からなる混合溶媒に浸漬して可塑性を付与した。この線材を35mm径の芯棒にコイルングし、前記混合溶媒を揮発させた後、130℃で60分間加熱した。この加熱により、プレポリマー(Ⅰ)のマスク剤であるMEKオキシムが解離して再生したイソシアナート基と、メチルセルロース、グリセリン、ジエチレングリコール、プロピレングリコールの末端水酸基とが反応してこれらが硬化する。この成形体を脱バインダーした後、窒素雰囲気下、1750℃で焼結してS I, N, コイルばねを製造した。

#### 実施例3 (S I, N, コイルばねの製造)

S I, N, 粉体(焼結助剤含有)100重量部、メチルセルロース(結合剤)9.5重量部、プレポリマー(Ⅰ)(硬化剤)10重量部、プレポリマー(Ⅲ)(硬化剤)11重量部、ポリカルボン酸アンモニウム塩(分散剤)0.5重量部、水28重量部を混合・混練した後、押出成形機により線径5mmの

押出成形機により板幅50mm、板厚2mmの板材を成形した。なお、硬化剤として含有されているプレポリマー(Ⅰ)及びプレポリマー(Ⅲ)は、可塑剤としても作用する。この板材を乾燥して十分に乾燥収縮させた。この板材は、乾燥状態でも十分な可塑性があった。この板材をプレスにより波形形状に保持した状態で、130℃で60分間加熱した。この加熱により、プレポリマー(Ⅰ)及びプレポリマー(Ⅲ)のマスク剤であるMEKオキシムが解離して再生したイソシアナート基と、ポリビニルアルコールの水酸基とが反応してこれらが硬化する。この成形体を脱バインダーした後、1000℃で焼結して、第2図に示すように、幅42mm、長さ84mm、波高さ5mm、板厚1.7mmのA J, O, 波板を製造した。

#### 実施例5 (A J, O, 薄板の製造)

A J, O, 粉体100重量部、ポリビニルアルコール(結合剤)8重量部、グリセリン(可塑剤)3重量部、プレポリマー(Ⅰ)(硬化剤)8重量部、ポリカルボン酸アンモニウム塩(分散剤)

0.5 重量部、水48重量部を混合してスラリーを調製した後、ドクターブレード法により板厚0.2 mmの薄板を成形した。なお、硬化剤として含有されているプレポリマー(I)は、可塑剤としても作用する。この薄板の上下を押え板で挟んで矯正した状態で、130℃で60分間加熱した。この加熱により、プレポリマー(I)のマスク剤であるMEKオキシムが解離して再生したイソシアナート基と、ポリビニルアルコール、グリセリンの水酸基とが反応してこれらが硬化する。この成形体を脱バインダーした後、1800℃で焼結してA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>薄板を製造した。

#### 実施例6 (A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>時計皿の製造)

実施例5と同様にして、ドクターブレード法により板厚1 mmの薄板を成形した。この薄板は乾燥状態でも充分な可塑性があった。この薄板を直径35 mmの円板に打ち抜いた。この円板をプレスにより時計皿形状となるように保持した状態で、130℃で60分間加熱した。この成形体を脱バインダーした後、1800℃で焼結して、第3図(a)及び(b)

離して再生したイソシアナート基と、メチルセルロースの末端水酸基とが反応してこれらが硬化する。この成形体を脱バインダーした後、真空雰囲気下、1750℃で焼結して、第4図(a)及び(b)に示すようなS<sub>1</sub>、N<sub>4</sub>ピストンリングを製造した。

#### 実施例8 (A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>波板の製造)

A<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、粉体100重量部、ポリビニルブチラール(結合剤)6重量部、ジブチルフタレート(可塑剤)2重量部、プレポリマー(IV)(硬化剤)8重量部、ポリカルボン酸塩(分散剤)0.5重量部、トリクロルエチレン40重量部、エチルアルコール15重量部、を混合してスラリーを調製した後、ドクターブレード法により板幅40 mm、板厚0.6 mmの薄板を成形した。なお、硬化剤として含有されているプレポリマー(IV)は、可塑剤としても作用する。この薄板をプレスにより幅40 mm、高さ40 mm、1サイクルの長さ10 mmの波板形状に成形した。その後、150℃で40分間加熱した。この加熱により、プレポリマー(IV)のマスク剤であるフェノールが解離して再生したイソシアナート

に示すようなA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、時計皿を製造した。

#### 実施例7 (S<sub>1</sub>、N<sub>4</sub>ピストンリングの製造)

S<sub>1</sub>、N<sub>4</sub>粉体(焼結助剤含有)100重量部、メチルセルロース(結合剤)9重量部、プレポリマー(I)(硬化剤)9重量部、プレポリマー(III)(硬化剤)9重量部、ポリカルボン酸アンモニウム塩(分散剤)0.6重量部、水29重量部を混合し、混練した後、押出成形機により板幅50 mm、板厚5.3 mmの板材を成形した。なお、硬化剤として含有されているプレポリマー(I)及びプレポリマー(III)は、可塑剤としても作用する。この板材を充分に乾燥して乾燥収縮させた後、幅4.4 mmに切断して角材を得た。この角材をトリクロルエチレン80重量%+エチルアルコール35重量%+イソプロピルアルコール5重量%からなる混合溶媒に浸漬して可塑性を付与した。この角材を40 mm径の芯棒に巻いてピストンリング形状の成形体を得た。この成形体を130℃で60分間加熱した。この加熱により、プレポリマー(I)及びプレポリマー(III)のマスク剤であるMEKオキシムが解

基と、ポリビニルブチラール中のブチラール化されなかったポリビニルアルコールの水酸基とが反応してこれらが硬化する。この成形体を脱バインダーした後、1800℃で焼結して、第5図に示すような幅33 mm、高さ33 mm、1サイクルの長さ8.25 mmのA<sub>2</sub>O<sub>3</sub>波板を製造した。

なお、プレポリマー(IV)の代わりにポリプロピレングリコール(数平均分子量400)を使用し、波板を成形して焼結した。しかし、脱バインダー時に成形体が軟化して変形し、第5図に示すような波板を製造することはできなかった。

#### 実施例9 (P S Zコイルばねの製造)

部分安定化ジルコニア100重量部、ポリビニルブチラール(結合剤)5重量部、ジブチルフタレート(可塑剤)2重量部、プレポリマー(V)(硬化剤)4.5重量部、トリクロルエチレン40重量部、エチルアルコール15重量部をボールミルで混合し、スラリーを調製した。このスラリーから濃縮量が10重量%以下になるまで溶媒を揮発させた後、押出成形機で線径4.2 mmの線材を成形した。

この線材を直径40mmの芯棒にコイルリングした後、150℃で60分間加熱した。この加熱により、プレポリマー(V)のマスク剤であるフェノールが解離して再生したイソシアナート基と、ポリビニルブチラルの水酸基とが反応してこれらが硬化する。この成形体を脱バインダーした後、1450℃で焼結して、PSSコイルばねを製造した。

〔発明の効果〕

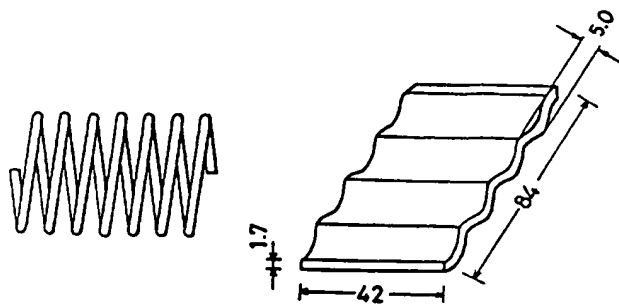
以上詳述したように本発明では、セラミックス粉体に成形性を付与する有機材料及び該有機材料の硬化剤を加え混合して成形し、この成形体を加熱硬化させるので、脱バインダー時の昇温過程で成形体中の成形バインダーが軟化することがなく、成形体は良好な保形性を持つようになる。したがって、成形体の寸法精度が向上し、セラミック製品の歩留りも向上する。

#### 4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の実施例1において製造されたセラミックコイルばねの正面図、第2図は本発明の実施例4において製造されたセラミック波板

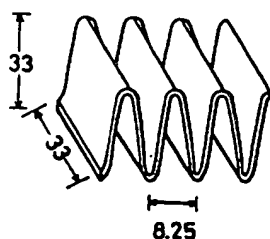
の斜視図、第3図(a)は本発明の実施例6において製造されたセラミック時計皿の平面図、同図(b)は同図(a)の断面図、第4図(a)は本発明の実施例7において製造されたセラミックピストンリングの平面図、同図(b)は同図(a)の断面図、第5図は本発明の実施例8において製造されたセラミック波板の斜視図である。

出願人代理人 弁理士 鈴江武彦

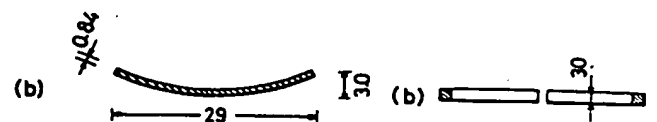
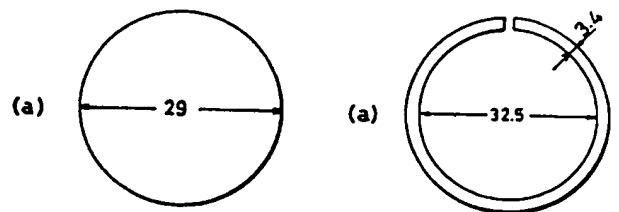


第 1 図

第 2 図



第 5 図



第 3 図

第 4 図